

CLIPPEDIMAGE= JP410302785A

PAT-NO: JP410302785A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10302785 A

TITLE: LEAD-ACID BATTERY

PUBN-DATE: November 13, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MUKASA, TOMONORI

ONARI, MASAHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

N/A

APPL-NO: JP09123160

APPL-DATE: April 24, 1997

INT-CL (IPC): H01M004/14;H01M010/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To maintain a stable battery performance over a long term

by using a negative electrode activation material containing fatty acid added within a specific range, and specifying the added fatty acid as stearic acid or the salt thereof.

SOLUTION: A drop in the discharge capacity of high efficiency particularly increases according to an increase in the amount of added fatty acid and greatly increases, when the added amount exceeds 2%. Thus, the added amount is

kept at 1% or less. A battery added with 0.05% or more of fatty acid loses little amount of liquid, showing an excellent liquid losing characteristic.

These results show that the added amount of fatty acid is preferably 0.05% to 1%. The liquid losing characteristic is improved because hydrogen generating

TRANSLATION FROM
JPO
WEBSITE
ATTACHED
MC 8/14/02

reaction is suppressed during overcharging by forming a fatty acid film on an active material surface, thereby raising hydrogen overvoltage and reducing a charge current for constant voltage charge. The fatty acid to be used is zinc stearate and higher fatty acid hardly dissolving into dilute sulfuric acid is preferable as the fatty acid. Particularly, stearic acid and the salt thereof are preferable.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-302785

(43) 公開日 平成10年(1998)11月13日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 M 4/14
10/06

H 0 1 M 4/14
10/06

Q
Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-123160

(22) 出願日 平成9年(1997)4月24日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72) 発明者 武笠 朝則

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(72) 発明者 小斉 雅彦

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 高温下で使用される鉛蓄電池の減液特性の低下を改善する。

【解決手段】 負極活物質にステアリン酸あるいはその塩などの脂肪酸を0.05～1重量%添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】未化成の正および負極板を用いて電池を作製した後、電池に所定の希硫酸を注液して通電することにより、これらの極板群を電槽内において化成する、いわゆる電槽化成法で製造される液式鉛蓄電池であって、脂肪酸が添加された負極活物質を用いたことを特徴とする液式鉛蓄電池。

【請求項2】脂肪酸の添加量が0.05～1重量%であることを特徴とする請求項1記載の鉛蓄電池。

【請求項3】添加する脂肪酸がステアリン酸あるいはその塩であることを特徴とする請求項1または2記載の鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液式鉛蓄電池の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液式鉛蓄電池は自動車の始動・点灯用をはじめ、バッテリーフォークリフト用などの電動車両や、据置用など多くの用途で使用されている。近年、鉛蓄電池は放置中の自己放電を抑制するため、そして、使用中の電解液（希硫酸）分解にともなう補水作業を減らすために、種々の改良が進められている。その代表的なものとして、正極格子合金中のアンチモン添加量の低減、あるいはアンチモンを含まない鉛合金（鉛-カルシウム-錫系合金）製正極格子の採用が挙げられる。

【0003】自動車用鉛蓄電池の場合、鉛蓄電池が設置されているエンジンルーム内の温度は夏場には70℃以上にもなる。このような高温下では、蓄電池の過充電中の電解液分解（水分解）による減液が非常に多く、上記のようないわゆる低アンチモン化あるいはアンチモンフリー化を進めるだけでは、減液量の増大を抑制するには不十分であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の課題は、高温下で使用される鉛蓄電池の減液特性の低下を改善することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】未化成の正および負極板を用いて電池を作製した後、電池に所定の希硫酸を注液して通電することにより、これらの極板群を電槽内において化成する、いわゆる電槽化成法で製造される液式鉛蓄電池において、第一の発明は、脂肪酸が添加された負極活物質を用いたことを特徴とすることであり、第二の発明は、脂肪酸の添加量が0.05～1wt%であることを特徴とするものであり、第三の発明は、添加する脂肪酸がステアリン酸あるいはその塩であることを特徴とするものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明による液式鉛蓄電池は、未

化成の正および負極板を用いて電池を作製した後、電池に所定の希硫酸を注液して通電することにより、これらの極板群を電槽内において化成する、いわゆる電槽化成法で製造される液式鉛蓄電池であって、脂肪酸が添加された負極活物質を用いたことを特徴とするものである。なお、脂肪酸の添加は負極ペーストを混練作製する際に添加したが、添加量としては0.05～1wt%が好ましい。脂肪酸の種類としては比較的安価なステアリン酸あるいはその塩が好ましい。

【0007】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0008】

【実施例1】Pb-Sb系合金（1.7%Sb）製の正極格子およびPb-Ca-Sn系合金製の負極格子に鉛蓄電池用の正および負極ペーストをそれぞれ充填し熟成、乾燥をほどこし、未化成の正負極板を得た。なお、ここで用いた負極ペーストは次のようにして作製した。

【0009】ボールミル式鉛粉に硫酸バリウム、リグニンスルホン酸、カーボンブラックを適量添加し、乾式混合の後、所定量の水および比重1.4の希硫酸を順次投入して練合した。硫酸バリウム量としては0.1%～2%、リグニンスルホン酸量としては0.05～1%、カーボン量としては0.05～2%を用いることができる。その後、このペーストに脂肪酸を0～5%添加して再び練合し表1に示す8種類のペーストを作製した。なお、これらの添加量はいずれも、鉛粉に対する重量%で示している。

【0010】これらの正負極板を組み合わせて電池を組立て、所定量の希硫酸を注液して電槽化成を施し、表2に示す1～8の液式鉛蓄電池を得た。あわせて、比較のため、上記の正および負極板を予め比重1.05の希硫酸中でタンク化成した後水洗および乾燥を施した即用式化成済み極板を用いて電池を組立て、所定の希硫酸を注液して初充電を施した電池（表2中9～16）も作製した。これらの電池はいずれもJIS D 5301に記載された公称容量4.8Ah（5時間率）、公称電圧12Vの自動車用5D23形鉛蓄電池である。

【0011】

【表1】

(3)

特開平10-302785

4

3

【表2】

食糧板記号	脂肪添加量 (%)
A	0
B	0.05
C	0.1
D	0.2
E	0.5
F	1
G	2
H	5

10

電池No	負極板記号	脂肪酸添加量(%)	化成方法	備考
1	A	0	電槽化成	従来品
2	B	0.05		本発明品
3	C	0.1		
4	D	0.2		
5	E	0.5		
6	F	1		
7	G	2		比較品
8	H	5		
9	A	0	タンク化成	従来品
10	B	0.05		
11	C	0.1		
12	D	0.2		
13	E	0.5		
14	F	1		
15	G	2		
16	H	5		

次にこれらの電池の5時間率放電容量(25℃)および高率放電容量(300A, -15℃)を調べ、75℃JIS軽負荷寿命試験に供した。なお、試験はJIS D 5301に準じて行ったが、軽負荷寿命試験の温度をここでは75℃に上げて実施した。また、軽負荷寿命試験中に電池の重量を測定し、サイクル中の減液量について調査した。

【0012】これら電池の5時間率放電容量、高率放電持続時間、および寿命試験中の減液量(充放電1サイクルあたりの平均減液量)を表3に示す。電槽化成品、タンク化成品ともに脂肪酸の添加量が1%以下であれば5*

*時間率放電容量に大差ないが、脂肪酸の添加量が増えるにしたがって特に高率放電容量の低下が大きくなり、2%以上では大きく低下した。従って、添加量は1%以下にすべきと考えられる。また、電槽化成品において脂肪酸を0.05%以上添加した電池(≡2~8)は寿命試験中の減液量が従来品に比べて少なく、優れた減液特性を示した。これらの結果から、脂肪酸の添加量は0.05~1%が好ましいものと思われる。

【0013】

【表3】

電池 No	脂肪酸添 加量(%)	化成方法	備考	5時間率放 電容量(Ah)	高率放電特 続時間(分)	減液量 (g/g Pb)
1	0	電槽化成	従来品	50.2	2.8	0.435
2	0.05		本発明品	50.2	2.8	0.382
3	0.1			50.0	2.7	0.365
4	0.2			49.9	2.6	0.360
5	0.5			49.1	2.3	0.356
6	1			48.5	2.0	0.352
7	2		比較品	47.2	1.5	0.308
8	5			45.5	0.9	0.280
9	0	タンク 化成	従来品	49.8	2.5	0.450
10	0.05			49.6	2.5	0.415
11	0.1			49.5	2.4	0.403
12	0.2			49.2	2.3	0.397
13	0.5			48.9	2.1	0.394
14	1			48.0	1.8	0.390
15	2			46.5	1.3	0.370
16	5			45.1	0.8	0.356

負極活物質への脂肪酸の添加によって減液特性が向上したのは、活物質表面に脂肪酸の皮膜を形成することによって過充電中の水素発生反応を起こりにくくして、水素過電圧が上昇し、定電圧充電中の充電電流を低下させたためと思われる。

【0014】脂肪酸を添加したタンク化成品(≡10～16)の減液量は本発明品に比べて多いが、タンク化成時あるいは化成後の水洗時に脂肪酸の一部が負極活物質から溶出して消失したためと思われる。

【0015】なお、これらの電池の寿命性能については、いずれも5500～6500サイクルであり、大差なかった。

【0016】ここで用いた脂肪酸はステアリン酸亜鉛であるがパルミチン酸、ラウリン酸やミリスチン酸を用いても同様の効果があった。脂肪酸には希硫酸への溶解が*50

*おこりにくい高級脂肪酸が好ましく、特にステアリン酸およびその塩が好ましい。

【0017】また、従来のタンク化成用負極板の活物質添加剤として用いられているステアリン酸は化成・水洗・乾燥(真空乾燥)後の負極活物質(海绵状金属鉛)の大気中酸化を防ぐために添加されるものであり、本発明のように減液特性の向上を目的として用いられているものではない。したがって、従来には電槽化成用の負極活物質添加剤として脂肪酸を用いることはなく、上記タンク化成の技術は本発明とは何ら関係ない。

【0018】

【発明の効果】以上、実施例で述べたように、本発明による、電槽化成法で製造される液式鉛蓄電池であって、脂肪酸あるいはその塩を添加した負極活物質を用いたことを特徴とする液式鉛蓄電池は高温下使用中の減液が起

(6)

特開平10-302785

9

10

こり難く、安定した電池性能を長期間維持できる等、その工業的価値は大なるものである。

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to improvement of a liquid type lead accumulator.

[0002]

[Description of the Prior Art] The liquid type lead accumulator is used including the object for starting / lighting of an automobile for many uses, such as objects for electric vehicles for dc-battery fork lift trucks etc., and an object for deferment. In recent years, various improvement is advanced, in order that a lead accumulator may suppress the self-discharge under neglect, and in order to reduce the **** work accompanying electrolytic-solution (dilute sulfuric acid) decomposition in use. As the typical thing, reduction of the antimony addition in a positive-electrode grid alloy or adoption of the positive-electrode grid made from a lead alloy (lead-calcium-tin system alloy) which does not contain antimony is mentioned.

[0003] In the case of the lead accumulator for automobiles, the temperature in the engine room in which the lead accumulator is installed becomes 70 degrees C or more at summer. Under such an elevated temperature, there was very much **** by the electrolytic-solution decomposition under overcharge of a battery (moisture solution), and it was inadequate for suppressing increase of decrease volume just to advance the so-called above reduction in antimony or antimony free-ization.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the technical problem of this invention is improving the fall of the **** property of the lead accumulator used under an elevated temperature.

[0005]

[Means for Solving the Problem] By pouring in and energizing a predetermined dilute sulfuric acid on a cell, after producing a cell using positive [non-degassed] and a negative-electrode board In the liquid type lead accumulator which degases these groups of electrode in a battery case and which is manufactured by the so-called battery-case Chemicals method the first invention It is characterized by using the negative-electrode active material by which the fatty acid's was added, and third invention is characterized by the fatty acid to add being stearin acid or its salt to ** characterized by the addition of a fatty acid being 0.05 - 1wt% for the second invention.

[0006]

[Embodiments of the Invention] After the liquid type lead accumulator by this invention produces a cell using positive [non-degassed] and a negative-electrode board, by pouring in and energizing a predetermined dilute sulfuric acid on a cell, it is a liquid type lead accumulator which degases these groups of electrode in a battery case and which is manufactured by the so-called battery-case Chemicals method, and is characterized by using the negative-electrode active material by which the fatty acid was added. In addition, although addition of a fatty acid was added when it carried out kneading production of the negative-electrode paste, as an addition, 0.05 - 1wt% is desirable. Stearin acid comparatively cheap as a kind of fatty acid or its salt is desirable.

[0007]

[Example] Hereafter, this invention is explained based on an example.

[0008]

[Example 1] The positive-electrode grid made from a Pb-Sb system alloy (1.7%Sb) and the negative-electrode grid made from an Pb-calcium-Sn system alloy were filled up with positive [for lead accumulators], and the negative-electrode paste, respectively, digestion and dryness were given, and the non-degassed positive/negative plate was obtained. In addition, the negative-electrode paste used here was produced as follows.

[0009] Proper quantity addition of a barium sulfate, a ligninsulfonic acid, and the carbon black was carried out at the ball mill formula lead powder, and after dry blending, the water of the specified quantity and the dilute sulfuric acid of specific gravity 1.4 were supplied one by one, and it kneaded. As an amount of barium sulfates, 0.05 - 2% can be used

as an amount of carbon 0.05 to 1% as an amount of ligninsulfonic acids 0.1% to 2%. Then, eight kinds of pastes which add a fatty acid 0 to 5% to this paste, knead again, and are shown in Table 1 were produced. In addition, weight % to a lead powder shows each of these additions.

[0010] The cell was assembled combining these positive/negative plates, the dilute sulfuric acid of the specified quantity was poured in, battery-case Chemicals was given, and the liquid type lead accumulator of =1-8 shown in Table 2 was obtained. It united and the cell (= in Table 2 9-16) which assembled the cell using the type Chemicals finishing plate for ** which gave rinsing and dryness after carrying out tank formation of positive [above] and the negative-electrode board in the dilute sulfuric acid of specific gravity 1.05 beforehand, poured in the predetermined dilute sulfuric acid, and performed the initial charge was also produced for comparison. Each of these cells is nominal capacity 48Ah(s) (5 hour rate) and the type lead accumulators for [nominal-voltage 12 / 55D23] the automobiles of V which were indicated by JIS D 5301.

[0011]

[Table 1]

負極板記号	脂肪酸添加量 (%)
A	0
B	0.05
C	0.1
D	0.2
E	0.5
F	1
G	2
H	5

[Table 2]

電池No	負極板記号	脂肪酸添加量 (%)	化成方法	備考
1	A	0	電槽化成	従来品
2	B	0.05		本発明品
3	C	0.1		
4	D	0.2		
5	E	0.5		
6	F	1		
7	G	2		比較品
8	H	5		
9	A	0	タンク化成	従来品
10	B	0.05		
11	C	0.1		
12	D	0.2		
13	E	0.5		
14	F	1		
15	G	2		
16	H	5		

Next, 5 hour-rate service capacity (25 degrees C) and high-rate-discharge capacity (300A, -15 degree C) of these cells were investigated, and 75-degree-CJIS light load life test was presented. In addition, although the examination was performed according to JIS D 5301, temperature of light load life test was raised and carried out at 75 degrees C here. Moreover, the weight of a cell was measured during light load life test, and it investigated about the decrease volume in a cycle.

[0012] 5 hour-rate service capacity of these cells, the high-rate-discharge persistence time, and the decrease volume under life test (decrease volume of an average per 1 cycle charge and discharge) are shown in Table 3. Although the addition of a fatty acid was practically equal to 5 hour-rate service capacity when it was 1% or less, the fall of high-rate-discharge capacity became large, and they fell [the fall] greatly at 2% or more especially as the addition of a tank coal chemical product [a battery-case coal chemical product and] of a fatty acid increased. therefore, you should carry out an addition to 1% or less -- ** -- it thinks Moreover, the cell (=2-8) which added the fatty acid 0.05% or more in the battery-case coal chemical product had little decrease volume under life test compared with elegance conventionally, and the outstanding **** property was shown. From these results, the addition of a fatty acid is considered to be what has 0.05 - 1 desirable%.

[0013]

[Table 3]

電池 No	脂肪酸添 加量(%)	化成方法	備考	5時間率放 電容量(Ah)	高率放電持 続時間(分)	減液量 (g/100g)
1	0	電槽化成	従来品	50.2	2.6	0.435
2	0.05		本発明品	50.2	2.8	0.382
3	0.1			50.0	2.7	0.365
4	0.2			49.9	2.6	0.360
5	0.5			49.1	2.3	0.356
6	1			48.5	2.0	0.352
7	2		比較品	47.2	1.5	0.308
8	5			45.5	0.9	0.280
9	0	タンク 化成	従来品	49.8	2.5	0.450
10	0.05			49.6	2.5	0.415
11	0.1			49.5	2.4	0.403
12	0.2			49.2	2.3	0.397
13	0.5			48.9	2.1	0.394
14	1			48.0	1.8	0.390
15	2			46.5	1.3	0.370
16	5			45.1	0.8	0.356

By forming the coat of a fatty acid in an active material front face, it is made hard to happen the hydrogen generating reaction under overcharge, a hydrogen overvoltage goes up, and it is considered because the charging current in constant-potential charge was reduced that the **** property improved by addition of the fatty acid to a negative-electrode active material.

[0014] Although there is much decrease volume of the tank coal chemical product (=10-16) which added the fatty acid compared with this invention article, it is considered because some fatty acids eluted and disappeared from the negative-electrode active material at the time of tank Chemicals or rinsing after Chemicals.

[0015] In addition, about the life performance of these cells, each was 5500 to 6500 cycle and it was practically equal.

[0016] Although the fatty acid used here was a zinc stearate, even if it used the palmitic acid, the lauric acid, and the myristic acid, it had the same effect. The higher fatty acid to which the dissolution to a dilute sulfuric acid cannot start a fatty acid easily is desirable, and especially stearin acid and its salt are desirable.

[0017] Moreover, it is not added in order to prevent oxidization of the negative-electrode active material (spongy metal lead) after Chemicals and rinsing / dryness (vacuum drying) among the atmosphere, and the stearin acid used as an active material additive of the conventional negative-electrode board for tank Chemicals is not used for the purpose of improvement in a **** property like this invention. Therefore, the technology of above-mentioned tank Chemicals is not related to this invention at all, not using a fatty acid as a negative-electrode active material additive for battery-case Chemicals in the former.

[0018]

[Effect of the Invention] As mentioned above, it is the liquid type lead accumulator manufactured by the battery-case Chemicals method according to this invention as the example described, and the industrial value -- the liquid type lead accumulator characterized by using the negative-electrode active material which added a fatty acid or its salt can maintain the cell performance by which **** in use under an elevated temperature could not happen easily, and was stabilized for a long period of time -- becomes size.

[Translation done.]